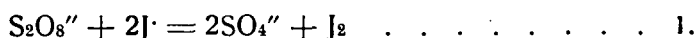


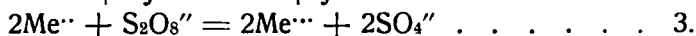
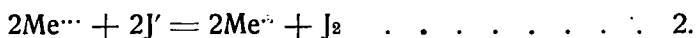
## Zur Katalyse der Komplexverbindungen.

von Á. v. KISS.

Vor einigen Jahren (1) wurde die Eisen- und Kupferionen-katalyse der Persulfat- und Jodionenreaktion:



behandelt, und diese Wirkung mit dem Valenzwechsel des Katalysators



im Zusammenhang gebracht. Die vermutete katalytische Wirkung von anderen Metallionen mit wechselnder Valenz, wie Chrom, Mangan und Kobalt, konnte nicht bestätigt werden. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür ist, dass diese Kationen das dritte Valenzelektron so stark binden, dass die Persulfationen dies zu sich zu reißen nicht im Stande sind. Da in komplexen Chrom- und Kobaltverbindungen die dreivertige Form der Metallionen die beständigere ist, so war es naheliegend, diese Komplexe an ihre katalitische Wirkung zu untersuchen. (2).

Die katalytische Wirkung der Kobaltkomplexe hat sich als eine chemische oder Zwischenreaktions-Katalyse erwiesen, deren Mechanismus trotz der mehrfachen Störungen aufgeklärt werden konnte. Die Geschwindigkeit der, über dem Katalysator vor sich gehenden Jodbildung wird durch die Reaktion 2 bestimmt und die Reaktion 3 hält die Konzentration des Katalysators konstant. Die beiden Reaktionen gehen ohne gegenseitige Störung nebeneinander vor sich. Die Reaktion 2 ist bimolekular für die Jodionen und monomolekular für den Katalysator.

Da alle Vorgänge der Katalyse Ionenreaktionen sind, so

müssten bei der aufklärung des Mechanismus der Katalyse die Brönstedschen (3) Geschwindigkeitskonstanten benützt werden. Da die in der Reaktion 1, bzw. 2 beteiligten Ionen gleichnamig, bzw. entgegengesetzt geladen sind, so haben sie eine positive, bzw. eine negative kinetische Salzwirkung. Wenn auch wegen der grösseren Anzahl, der in Reaktionsgemisch vorhandenen Ionen der spezifischen Ioneninteraktion, ein breites Gebiet vorliegt, üben die in den Reaktionen 1 und 2 beteiligten Ionen aufeinander nur die theoretisch erwartete normale kinetische Salzwirkung aus.

In der Lösung von elektrisch neutralen Molekülen ist die Verteilung der Moleküle überall in der Lösung gleich. In Elektrolytlösungen wird aber die Konzentration der Ionen in der nächsten Nähe eines entgegengesetzt geladenen Ions grösser sein, als in den übrigen Teilen der Lösung. Dieser Umstand kann aus statistischen Gründen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. So verschwindet die starke, auf die Reaktion 1 ausgeübte katalytische Wirkung der Eisen- und Kupferionen beinahe vollständig in ihren negativ geladenen Komplexen. Die katalytische Wirkung der Kobaltkomplexe hört auch auf, wenn sie eine negative Ladung bekommen. Es giebt aber Ausnahmen. So hat das negativ geladene  $\text{Fe}(\text{SCN})_6$  Komplex eine viel stärkere katalytische Wirkung, als das  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$  Ion. Weiterhin ist die katalytische Wirkung der gleichwertig positiv geladenen Kobaltkomplexe angenähert gleich. Die beschleunigende Wirkung wächst aber mit der Anzahl der positiven Ladungen nicht in dem Masse an, wie dies von der Theorie erwartet wird. Um die Gegensätze zu beseitigen, wurde damals angenommen, dass die koordinativ gebundenen Radikale in dem Masse die Bindungsstärke des Valenzelektrons beeinflussen, dass die Wirkung der Ladungsdifferenz verdeckt wird.

Auch derweise konnte aber den beobachteten Erscheinungen keine ausreichende Erklärung gegeben werden. Nach den seither ausgeführten Extinktionsmessungen (4) rühren die Mangeln dieser Erklärungsweise aus der Annahme, her, dass die Elektronenübergänge der Reaktionen 2 und 3 allein das Valenzelektron vermitteln kann. Wird demgegenüber angenommen, dass in diesen Vorgängen auch die koordinativen Bindungselektronen beteiligt sein können, so werden diese Schwierigkeiten

beobachtet und mehrere empirische Zusammenhänge zwischen katalytischer Wirkung und chemischer Konstitution verständlich.

Da bei den nach der Koordinationszahl vier, bzw. sechs aufgebauten Komplexen, neben des einzigen Valenzelektrons, acht, bzw. zwölf koordinativen Bindungselektronen zu diesem Zwecke zur Verfügung stehen, so ist die oft beobachtete stärkere katalytische Wirkung der Komplexionen gegenüber der einfachen Ionen schon aus statistischen Gründen verständlich. Die schwächere, bzw. stärkere katalytische Wirkung der einzelnen Komplexe kann mit den Unterschieden in der Stärke der Bindung der Valenzelektronen und der koordinativen Bindungselektronen erklärt werden.

Auf die Stärke der Bindung so der Valenz-, wie der koordinativen Elektronen giebt die Lage der Absorptionsbanden einen Aufschluss. Die katalytische Wirkung ausübenden Ionen sind allgemein gefärbt, d. h. haben sie Absorptionsbanden in dem sichtbaren Gebiete des Spektrums. Ein Zeichen, dass die katalytische Wirkung bedingt eine schwache Bindung der koordinativen, bzw. der Valenz-Elektronen. So üben die Kobaltkomplexe eine umso stärkere katalytische Wirkung aus, je stärker ihre Banden nach den langen Wellen verschoben sind. Andererseits verschwindet die starke katalytische Wirkung der Kupfer-, Eisen- und Kobaltcyanidkomplexe, bei welchen alle Banden stark nach den kurzen Wellen verschoben wurden, vollständig. Aber nicht allein die Lage, sondern auch die Höhe der Banden scheint mit der katalytischen Wirkung der Komplexe in Zusammenhang zu stehen. Dies zeigt wenigstens ein Vergleich der Extinktionskurven, bzw. der katalytischen Wirkungen der  $\text{Fe}(\text{SCN})_6$  und  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$  Komplexe (2, 5). Da auch die einfachen Ionen wegen der Solvation, bzw. Hydratation derselben als Komplexe anzusehen sind, so sollte deren schwächere katalytische Wirkung mit der Stärke der koordinativen Bindung in Zusammenhang stehen.

Da sehr viele Reaktionen, die mit Elektronenübergängen verbunden sind, durch Komplexe katalysiert werden können, kann diese Art der Katalyse, bei welcher der Ladungsaustausch durch die koordinativen Bindungselektronen vermittelt wird, eine sehr verbreitete Erscheinung sein. Da wir wegen anderweitigen Untersuchungen in dieser Richtung einstweilen keine

Versuche ausführen werden können, möchte ich mit dieser Notiz die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diese Frage lenken.

Szeged Oktober 1938.

### Literatur.

1. Á. v. Kiss und I. Bossányi: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48 (1929) 508.
2. Á. v. Kiss, I. Bossányi und A. Urmánczy: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 2 (1932) 210.
3. J. N. Brönsted: Z. phys. Chem. 102 (1922) 119, 115 (1925) 337.
4. A. v. Kiss und D. v. Czeglédy: Z. anorg. allg. Chem. 2 (1938).
5. J. Ábrahám: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1938).

---

Magy. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen  
Vegytani Intézete, Szeged.  
Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

---

## A cobaltchlorid elnyelési szinképe szerves oldószerekben.

Irta: RICHTER MARGIT.

### Bevezetés.

Régebbi vizsgálatok szerint a cobaltchlorid színváltozását a hőmérséklet (1), a halogen ionok feleslegben való alkalmazása (2, 3) és az oldószer minősége (1, 4, 5, 6) befolyásolja. E jelenséget hidrat (7, 8), illetőleg a complex elmélettel magyarázzák (2, 3, 4, 5, 6, 9, 10). Az újabb vizsgálatok általában az utóbbi mellett szólnak (10): A complex elmélet a színváltozást  $\text{CoCl}_4$  keletkezésére vezeti vissza. Brode (4, 11) sósavas és alkoholos oldatban ugyanazt a complexet tételezi fel. Szerinte az oldószer hatása csak az elnyelési sávok intenzitásának változtatásában áll, míg a sávok hullámhossza ugyanaz marad. Datta (12, 13) szerint a paramagnetikus sók híg vizes, vagy alkoholos oldat-